# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/050121

International filing date: 13 January 2005 (13.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 011 005.0

Filing date: 06 March 2004 (06.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 23 February 2005 (23.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



PCT/EP200 5/ 05 0 1 21

### BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2004 011 005.0

Anmeldetag:

06. März 2004

Anmelder/inhaber:

Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Bei niedriger Temperatur härtbare, uretdiongruppen-

haltige Polyurethanzusammensetzungen

IPC:

C 08 G, B 01 J, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Juni 2004

Deutsches Patent- und Markenamt Der Präsident

Im Auftrag

Remus

A 9161 03/00 EDV-L

### Bei niedriger Temperatur härtbare, uretdiongruppenhaltige

#### **Polyurethanzusammensetzungen**

Die Erfindung betrifft uretdiongruppenhaltige Polyurethanzusammensetzungen, die bei niedrigen Einbrenntemperaturen aushärten, Verfahren zur Herstellung derartiger Zusammensetzungen sowie deren Verwendung zur Herstellung von Kunststoffen, insbesondere Lackbeschichtungen und Klebstoffen.

Extern oder intern blockierte Polyisocyanate stellen wertvolle Vernetzer für thermisch vernetzbare Polyurethan (PUR)-Lack- und Klebstoffzusammensetzung dar.

So beschreibt z. B. die DE-OS 27 35 497 PUR-Lacke mit hervorragender Witterungs- und Wärmestabilität. Die Vernetzer, deren Herstellung in der DE-OS 27 12 931 beschrieben wird, bestehen aus ε-Caprolactam blockiertem Isocyanuratgruppen enthaltendem Isophorondiisocyanat. Es sind auch urethan-, biuret- oder harnstoffgruppenhaltige Polyisocyanate bekannt, deren Isocyanatgruppen ebenfalls blockiert sind.

Der Nachteil dieser extern blockierten Systeme besteht in der Abspaltung des Blockierungsmittels während der thermischen Vernetzungsreaktion. Da das Blockierungsmittel somit in die Umwelt emittieren kann, müssen aus ökologischen und arbeitshygienischen Gründen besondere Vorkehrungen zur Reinigung der Abluft und/oder Wiedergewinnung des Blockierungsmittels getroffen werden. Zudem weisen die Vernetzer eine geringe Reaktivität auf. Es sind Härtungstemperaturen oberhalb von 170 °C erforderlich.

Die DE-OS 30 30 539 und DE-OS 30 30 572 beschreiben Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsverbindungen, deren terminale Isocyanatgruppen mit Monoalkoholen oder Monoaminen irreversibel blockiert sind. Nachteilig sind insbesondere die Ketten abbrechenden Bestandteile der Vernetzer, die zu geringen Netzwerkdichten der PUR-Lackbeschichtungen und damit zu mäßigen Lösemittelbeständigkeiten führen.

30

15

20

Hydroxylgruppenterminierte, uretdiongruppenhaltige Polyadditionsverbindungen sind

15

20

25

Gegenstand der EP 669 353. Sie weisen aufgrund ihrer Funktionalität von zwei eine verbesserte Resistenz gegenüber Lösemitteln auf. Den Zusammensetzungen auf Basis dieser uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate ist gemeinsam, dass sie bei der Härtungsreaktion keine flüchtigen Verbindungen emittieren. Allerdings liegen die Einbrenntemperaturen mit mindestens 180 °C auf hohem Niveau.

Der Einsatz von Amidinen als Katalysatoren in PUR-Lackzusammensetzung wird in der EP 803 524 beschrieben. Diese Katalysatoren führen zwar zu einer Erniedrigung der Aushärtungstemperatur, zeigen aber eine beträchtliche Vergilbung, die im Beschichtungsbereich allgemein unerwünscht ist. Ursache dieser Vergilbung sind vermutlich die reaktiven Stickstoffatome in den Amidinen. Diese können sich mit Luftsauerstoff zu N-Oxiden umsetzen, die für die Verfärbung verantwortlich sind.

In der EP 803 524 werden auch andere Katalysatoren erwähnt, die bislang für diesen Zweck verwendet wurden, ohne aber eine besondere Wirkung auf die Aushärtetemperatur zu zeigen. Dazu gehören die aus der Polyurethan-Chemie bekannten metallorganischen Katalysatoren, wie z. B. Dibutylzinndilaurat (DBTL), oder aber tertiäre Amine, wie z. B. 1,4-Diazabicylco[2.2.2]octan (DABCO).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, hochreaktive uretdiongruppenhaltige Polyurethanzusammensetzungen zu finden, die sich bereits bei sehr niedrigen Temperaturen aushärten lassen und sich insbesondere zur Herstellung von Kunststoffen sowie von hochglänzenden oder matten, licht- und wetterstabilen hochreaktive Lack- und Klebstoffzusammensetzungen eignen.

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte Katalysatoren die Rückspaltung von Uretdiongruppen so stark beschleunigen, so dass sich bei Verwendung uretdionhaltiger Härter die Aushärtetemperatur von Polyurethanzusammensetzungen beträchtlich erniedrigen lässt.

Herkömmliche uretdionhaltige Polyurethanzusammensetzungen lassen sich unter normalen Bedingungen (DBTL-Katalyse) erst ab 180 °C aushärten. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen

20

25

Niedrigtemperatur härtenden Polyurethanzusammensetzungen kann bei schon ab 100 - 160 °C Aushärtungstemperatur nicht nur Energie und (Aushärtungs-)Zeit gespart werden, sondern es lassen sich auch viele temperatursensible Substrate beschichten bzw. verkleben, die bei 180 °C unerwünschte Vergilbungs-, Zersetzungs- und/oder Versprödungserscheinungen zeigen würden. Neben Metall, Glas, Holz, Leder, Kunststoffen und MDF-Platten sind auch bestimmte Aluminiumuntergründe geeignet. Bei letzteren führt eine zu hohe Temperaturbelastung mitunter zu einer unerwünschten Änderung der Kristallstruktur.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind hochreaktive uretdiongruppenhaltige Polyurethanzusammensetzungen im Wesentlichen enthaltend

- A) mindestens einen uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 18 Gew.-%,
- B) gegebenenfalls ein hydroxylgruppenhaltiges oder amingruppenhaltiges Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem vergleichbaren Amingehalt,
  - C) mindestens einen Katalysator der Formel [PR¹R²R³R⁴]⁺ [R⁵]⁻, wobei R¹ R⁴ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R¹-R⁴ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R¹- R⁴ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ entweder OH, F, oder R⁶COO bedeutet mit R⁶ gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifach-bindungen oder Halogenatome aufweisen kann,
- 30 so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt,

20

25

und wobei die Katalysatoren C) mit einer inerten Hülle umgeben und damit verkapselt sein können, und

- D) gegebenenfalls mindestens eine gegenüber Säuregruppen reaktive Verbindung mit einem Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung, von 0,1 bis 10 %,
- 5 E) gegebenenfalls mindestens eine Säure in monomerer oder polymerer Form in einem Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung, von 0,1 bis 10 %,
  - F) gegebenenfalls Lösemittel,
  - G) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Polyurethanzusammensetzungen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethanzusammensetzungen zur Herstellung von flüssigen und pulverförmigen Lackbeschichtungen auf Metall-, Kunststoff-, Glas-, Holz-, oder Ledersubstraten oder sonstigen hitzeresistenten Untergründen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethanzusammenstzungen als Klebstoffzusammensetzungen für Verklebungen von Metall-, Kunststoff-, Glas-, Holz-, oder Ledersubstraten oder sonstigen hitzeresistenten Untergründen.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind Metallbeschichtungszusammensetzungen, insbesondere für Automobilkarossen, Motor-Fahrräder, Gebäudeteile und und Haushaltsgeräte, Holzbeschichtungszusammensetzungen, Glasbeschichtungszusammen-Lederbeschichtungszusammensetzungen setzungen, und Kunststoffbeschichtungszusammensetzungen.

Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanate sind wohlbekannt und werden beispielsweise in US 4,476,054, US 4,912,210, US 4,929,724 sowie EP 417 603 beschrieben. Ein umfassender Überblick über industriell relevante Verfahren zur Dimerisierung von Isocyanaten zu

20

25

30

Uretdionen liefert das J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200. Im allgemeinen erfolgt die Umsetzung von Isocyanaten zu Uretdionen in Gegenwart löslicher Dimerisierungskatalysatoren wie z.B. Dialkylaminopyridinen, Trialkylphosphinen, Phosphorigsäuretriamiden oder Imidazolen. Die Reaktion - optional in Lösemitteln, bevorzugt aber in Abwesenheit von Lösemitteln durchgeführt - wird bei Erreichen eines gewünschten Umsatzes durch Zusatz von Katalysatorgiften abgestoppt. Überschüssiges monomeres Isocyanat wird im Anschluss durch Kurzwegverdampfung abgetrennt. Ist der Katalysator flüchtig genug, kann das Reaktionsgemisch im Zuge der Monomerabtrennung vom Katalysator befreit werden. Auf den Zusatz von Katalysatorgiften kann in diesem Fall verzichtet werden. Grundsätzlich ist zur Herstellung von Uretdiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten eine breite Palette von Isocyanaten geeignet. Erfindungsgemäß werden Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2-Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat/2,4,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat (TMDI), Norbornandiisocyanat (NBDI), Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), Toluidindiisocyanat (TDI) und Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) bevorzugt verwendet. Ganz besonders bevorzugt werden IPDI und HDI.

Die Umsetzung dieser uretdiongruppentragenden Polyisocyanate zu Uretdiongruppen aufweisenden Härtern A) beinhaltet die Reaktion der freien NCO-Gruppen mit hydroxylgruppenhaltigen Monomeren oder Polymeren, wie z. B. Polyestern, Polythioethern, Polyethern, Polycaprolactamen, Polyepoxiden, Polyesteramiden, Polyurethanen oder niedermolekularen Di-, Tri- und/oder Tetraalkoholen als Kettenverlängerer und gegebenenfalls Monoaminen und/oder Monoalkoholen als Kettenabbrecher und wurde schon häufig beschrieben (EP 669 353, EP 669 354, DE 30 30 572, EP 639 598 oder EP 803 524). Bevorzugte Uretdiongruppen aufweisende Härter A) haben einen freien NCO-Gehalt von weniger als 5 Gew.-% und einen Gehalt an Uretdiongruppen von 6 bis 18 Gew.-% (berechnet als C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Molekulargewicht 84). Bevorzugt werden Polyester mit einer OH-Zahl von 30 bis 150 mg KOH/g und einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 6000 g/mol sowie monomere Dialkohole, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol-(1,2) und 2,2-Dimethylpropan-(1,3), Butandiol-(1,4), Hexandiol-(1,6), 2-Methylpentandiol-1,5, 2,2,4-Trimethylhexandiol-(1,6), 2,4,4-Trimethylhexandiol-(1,6), Heptandiol-(1,7), Dodecandiol-

25

(1,12), Octa-decen-9,10-diol-(1,12), Thiodiglykol, Octadecandiol-(1,18), 2,4-Di-methyl-2propylheptandiol-(1,3), Diethylen-glykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, trans- und cis-1,4-Cyclo-hexandimethanol, eingesetzt.

Außer den Uretdiongruppen können die Härter auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Urethan- und/oder Harnstoff-Strukturen aufweisen.

Als hydroxylgruppen- oder amingruppenhaltigen Polymeren B) werden bevorzugt Polyester, Polyether, Polyacrylate, Polyurethane, Polyamidamine, Polyether und/oder Polycarbonate mit einer OH-Zahl von 20 - 500 (in mg KOH/Gramm) bzw. einem vergleichbaren Amingehalt eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Polyester mit einer OH-Zahl von 30 - 150, einem mittleren Molekulargewicht von 500 - 6000 g/mol. Solche Bindemittel sind beispielsweise in EP 669 354 und EP 254 152 beschrieben worden. Selbstverständlich können auch Mischungen der obengenannten Polymere eingesetzt werden.

- Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung mindestens eines Katalysators der Formel 15 [PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>]<sup>+</sup> [R<sup>5</sup>], wobei R<sup>1</sup> – R<sup>4</sup> gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 20 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R5 entweder OH, F, oder R<sup>6</sup>COO bedeutet mit R<sup>6</sup> gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, wobei diese Katalysatoren mit einer inerten Hülle umgeben und damit verkapselt sein können, in Polyurethanzusammensetzungen sowie die Katalysatoren selbst.
- Die erfindungswesentlichen Katalysatoren C) genügen der Formel [PR¹R²R³R⁴]† [R⁵]⁻, wobei 30  $R^1 - R^4$  gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-,

15

20

Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R<sup>5</sup> entweder OH, F, oder R<sup>6</sup>COO bedeutet mit R<sup>6</sup> gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, wobei diese Katalysatoren mit einer inerten Hülle umgeben und damit verkapselt sein können.

Beispiele für solche Katalysatoren unter C) sind Tetrabutylphosphoniumacetat, Tetrabutylphosphoniumbenzotriazolat, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Ethyltriphenylphosphoniumacetat, Tetraphenylphosphoniumphenolat, Trihexyltetradecylphosphoniumdecanoat und Tetrabutylphosphoniumfluorid.

Selbstverständlich können auch Mischungen solcher Katalysatoren verwendet werden. Besonders bevorzugt wird Tetrabutylphosphoniumhydroxyd eingesetzt. Sie sind in einer Menge von 0,001 – 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 – 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A) und B) in der Lack- bzw. Klebstoffzusammensetzung enthalten. Die Katalysatoren können Kristallwasser enthalten, wobei dieses bei der Berechnung der eingesetzten Katalysatorenmenge nicht berücksichtigt wird, d. h. die Wassermenge wird herausgerechnet. Eine erfindungsgemäße Variante schließt die polymere Anbindung solcher Katalysatoren C) an den Härter A) oder an die hydroxylgruppenhaltigen Polymeren B) mit ein. So können z. B. freie Alkohol-, Thio- oder Aminogruppen der Ammoniumsalze mit Säure-, Isocyanat-, oder Glycidylgruppen der Härter A) oder hydroxylgruppenhaltige Polymere B) umgesetzt werden, um die Katalysatoren C) in den polymeren Verbund zu integrieren.

30

25

Beachtet werden muss in diesem Zusammenhang, dass die Aktivität dieser Katalysatoren in

20

25

Anwesenheit von Säuren deutlich abnimmt. Zu den herkömmlichen Reaktionspartnern der uretdionhaltiger Härter gehören hydroxylgruppenhaltige Polyester. Aufgrund der Herstellungsweise von Polyestern tragen diese mitunter in geringem Umfang noch Säuregruppen. In Gegenwart von solchen Säuregruppen tragenden Polyestern bietet es sich an, die erwähnten Katalysatoren entweder im Überschuss bezogen auf die Säuregruppen zu verwenden, oder aber reaktive Verbindungen zuzusetzen, die in der Lage sind, Säuregruppen abzufangen. Sowohl monofunktionelle als auch mehrfachfunktionelle Verbindungen können hierzu eingesetzt werden.

Reaktive säureabfangende Verbindungen D) sind in der Lackchemie allgemein bekannt. So setzen sich beispielsweise Epoxyverbindungen, Carbodiimide, Hydroxyalkylamide oder 2-Oxazoline, aber auch anorganische Salze wie Hydroxide, Hydrogencarbonate oder Carbonate mit Säuregruppen bei erhöhten Temperaturen um. In Frage kommen dabei z. B. Triglycidyletherisocyanurat (TGIC), EPIKOTE 828 (Diglycidylether auf Basis Bisphenol A, Schell), Versaticsäureglycidylester, Ethylhexylglycidylether, Butylglycidylether, POLYPOX R 16 (Pentaerythrittetraglycidylether, UPPC AG) sowie ander Polypoxtypen mit freien Epoxygruppen, VESTAGON EP HA 320, (Hydroxyalkylamid, Degussa AG), aber auch Phenylenbisoxazolin, 2-Methyl-2-oxazolin, 2-Hydroxyethyl-2-oxazolin, 2-Hydroxypropyl-2oxazolin, 5-Hydroxypentyl-2-oxazolin, Natriumcarbonat und Calziumcarbonat. Selbstverständlich kommen auch Mischungen solcher Substanzen in Frage. Diese reaktive Verbindungen können in Gewichtsanteilen von 0,1 bis 10 %, bevorzugt von 0,5 bis 3 %, bezogen auf die Gesamtformulierung eingesetzt werden.

Säuren, die unter E) genannt werden, sind alle Stoffe, fest oder flüssig, organisch oder anorganisch, monomer oder polymer, die die Eigenschaften einer Brönstedt- oder einer Lewissäure besitzen. Als Beispiele seien genannt: Schwefelsäure, Essigsäure, Benzoesäure, Malonsäure, Terephthalsäure, aber auch Copolyester oder Copolyamide mit einer Säurezahl von mindestens 20.

Als Lösemittel unter F) kommen alle flüssigen Substanzen in Frage, die nicht mit anderen Inhaltstoffen reagieren, z. B. Aceton, Ethylacetat, Butylacetat, Xylol, Solvesso 100, Solvesso

150, Methoxypropylacetat und Dibasicester.

Für die Polyurethanzusammensetzungen können die in der Lack- bzw. Klebstofftechnologie üblichen Zusatzstoffe G) wie Verlaufsmittel, z. B. Polysilicone oder Acrylate, Lichtschutzmittel z. B. sterisch gehinderte Amine, oder andere Hilfsmittel, wie sie z. B. in EP 669 353 beschrieben wurden, in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 5 Gew.-% zugesetzt werden. Füllstoffe und Pigmente wie z. B. Titandioxid können in einer Menge bis zu 50 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung zugesetzt werden.

Optional können zusätzliche Katalysatoren, wie sie in der Polyurethanchemie bereits bekannt sind, enthalten sein. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um metallorganischen Katalysatoren, wie z. B. Dibutylzinndilaurat, oder aber tertiäre Amine, wie z. B. 1,4-Diazabicylco[2,2,2,]octan, in Mengen von 0,001-1 Gew.-%.

Die Homogenisierung aller Bestandteile zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanzusammensetzung kann in geeigneten Aggregaten, wie z. B. beheizbaren Rührkesseln, Knetern, oder auch Extrudern, erfolgen, wobei Temperaturobergrenzen von 120 bis 130 °C nicht überschritten werden sollten. Die homogene Mischung aller Bestandteile kann je nach Ausgangsubstanzen bzw. nach der Verwendung von Lösemitteln, entweder fest oder flüssig sein. Die gut vermischte Masse wird durch geeignete Auftragung (z.B. Walzen, Sprühen) auf das Substrat aufgebracht. Bei festen Formulierungen kann das Auftragen von sprühfertigen Pulvern auf geeignete Substrate nach den bekannten Verfahren, wie z. B. durch elektrostatisches Pulversprühen, Wirbelsintern, oder elektrostatisches Wirbelsintern erfolgen. Nach dem Auftrag werden die beschichteten Werkstücke zur Aushärtung 4 bis 60 Minuten auf eine Temperatur von 60 bis 220 °C, vorzugsweise 6 bis 30 Minuten bei 80 bis 160 °C erhitzt.

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

15

20

25

#### Beispiele:

Einsatzstoffe	Produktbeschreibung, Hersteller	
VESTAGON BF 1540	Härter, Degussa AG, Coatings & Colorants,	
	Uretdion-Gehalt: 16,8 %, Schmp.: 99-112 °C, T <sub>G</sub> : 78 °C	
TPAH	Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Aldrich	

Schmp.: Schmelzpunkt; T<sub>G</sub>: Glasübergangspunkt;



10

Allgemeine Herstellung Polyurethanzusammensetzungen

Die zerkleinerten Einsatzstoffe – Härter und Katalysator, werden in einem Kollergang innig vermischt und anschließend im Extruder bis maximal 130 °C homogenisiert. Nach dem Erkalten wird das Extrudat gebrochen und mit einer Stiftsmühle auf eine Korngröße < 100 μm gemahlen.

Polyurethanzusammensetzung A

95,25 Teile VESTAGON BF 1540 und 4,75 Teile TPAH wurden wie beschrieben im Extruder bei 120 °C homogenisiert, gebrochen und gemahlen.



20

15

Lack-Zusammensetzungen (Angaben in Gew.-%):

Beispiel 1 basiert auf der Polyurethanzusammensetzung A

Beispiele	VESTAGON BF 1540	Butylacetat/Xylol 1:1	ТРАН
1	38,1	60	1,9
V1*	40	60	-

\* nicht erfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel

Die Polyurethanzusammensetzungen wurden im Lösemittel bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst, dann mit einem Rakel auf Stahlblech (Bonder 901) aufgerakelt und nach kurzem ablüften des Lösemittels in einem Umluftofen 30 min bei 150 °C ausgehärtet

(Trockenschichtdicke 25 - 30 µm).

Beispiele	MEK-Test	Pendelhärte [s]	Bemerkung
1	> 100	186	ausgehärtet
V1*	8	Nicht messbar	nicht ausgehärtet

Der MEK-Test (Doppel-Hübe) spiegelt die Lösemittelbeständigkeit (Methylethylketon) der Beschichtung wieder, während die Pendelhärte eine Aussage über die Härte der Beschichtung zulässt. Beide sind abhängig von der Vernetzung der Beschichtung. Offensichtlich hat im erfindungsgemäßen Beispiel 1 eine ausreichende Vernetzung stattgefunden, im Vergleichsbeispiel 1 dagegen nicht.



15

25

#### Patentansprüche:

- 1. Hochreaktive uretdiongruppenhaltige Polyurethanzusammensetzungen im Wesentlichen enthaltend
  - A) mindestens einen uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 18 Gew.-%,
  - B) gegebenenfalls ein hydroxylgruppenhaltiges oder amingruppenhaltiges Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem äquivalenten Amingehalt,
  - C) mindestens einen Katalysator der Formel [PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>]<sup>+</sup> [R<sup>5</sup>], wobei R<sup>1</sup> R<sup>4</sup> gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> zusätzlich noch eine oder Amino-, Ester-, Keto-, mehrere Alkohol-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-. Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R5 entweder OH, F, oder R6COO bedeutet mit R6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Amino-, Thio-, Ester-. Keto-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann.

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

2. Polyurethanzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

D) dass mindestens eine gegenüber Säuregruppen reaktive Verbindung mit einem Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung, von 0,1 bis 10 Gew.-% enthalten ist

und/oder

5

15

20

30

- E) dass mindestens eine Säure in monomerer oder polymerer Form in einem Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung von 0,1 bis 10 %, enthalten ist.
- Polyurethanzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Lösemittel F) und/oder Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sind.
- 4. Polyurethanzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass uretdionhaltige Härter A) auf Basis von Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2-Methylpentadiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat/2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat (TMDI), Norbornandiisocyanat (NBDI), Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), Toluidindiisocyanat (TDI) und Tetramethylxylylen-diisocyanat (TMXDI), allein oder in Mischungen, enthalten sind.
- Polyurethanzusammensetzungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass uretdionhaltige Härter auf Basis von IPDI und/oder HDI enthalten sind.
- 6. Polyurethanzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass uretdionhaltige Härter A) auf Basis hydroxylgruppenhaltiger Polyester, Polythioether, Polyether, Polycaprolactame, Polyepoxide, Polyesteramide, Polyurethane, niedermolekulare Di-, Tri- und/oder Tetraalkohole, Monoamine und/oder Monoalkohole, allein oder in Mischungen, enthalten sind.

7. Polyurethanzusammensetzungen nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet, dass Polyester und/oder monomere Dialkohole enthalten sind.

- 8. Polyurethanzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als hydroxylgruppenhaltige Polymere B) Polyester, Polyether, Polyacrylate, Polyurethane und Polycarbonate, allein oder in Mischungen, enthalten sind.
- Polyurethanzusammensetzungen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Polyester mit einer OH-Zahl von 30 bis 150 mg KOH/g und einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 6000 g/mol enthalten sind.
- 10. Polyurethanzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,
   dadurch gekennzeichnet,
   dass Katalysatoren C), ausgewählt aus Tetrabutylphosphoniumacetat,
   Tetrabutylphosphoniumbenzotriazolat, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Ethyltriphenylphosphoniumacetat,
   Tetrabutylphosphoniumphenolat,
   Trihexyltetradecylphosphoniumdecanoat und Tetrabutylphosphoniumfluorid.
  - Polyurethanzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator C) Tributylphosphoniumhydroxyd enthalten ist.
- 25 12. Polyurethanzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente D) Epoxyverbindungen, Carbodiimide, Hydroxyalkylamide, basische Salze und/oder 2-Oxazoline enthalten sind.
- Polyurethanzusammensetzungen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,

enthalten sind.

dass Triglycidyletherisocyanurat, EPIKOTE<sup>®</sup> 828, Versaticsäureglycidylester, Vestagon EP HA 320, Phenylenbisoxazolin, 2-Methyl-2-oxazolin, 2-Hydroxyethyl-2-oxazolin, 2-Hydroxypropyl-2-oxazolin und/oder 5-Hydroxypentyl-2-oxazolin, Natriumcarbonat oder Calziumcarbonat, allein oder in Mischungen, enthalten sind.

5

14. Polyurethanzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Säure E) Schwefelsäure, Essigsäure, Benzoesäure, Malonsäure, Terephthalsäure, aber auch Copolyester oder Copolyamide mit einer Säurezahl von mindestens 20

15. Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven, uretdiongruppenhaltigen Polyurethanzusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend

15

A) mindestens einen uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 - 18 Gew.-%,

B) gegebenenfalls ein hydroxylgruppenhaltiges und/oder amingruppenhaltiges Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem äquivalenten Amingehalt,

C) mindestens einen Katalysator der Formel [PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>]<sup>+</sup> [R<sup>5</sup>]<sup>-</sup>, wobei R<sup>1</sup> – R<sup>4</sup>

20

gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R<sup>1</sup>- R<sup>4</sup> verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R<sup>5</sup> entweder OH, F, oder R<sup>6</sup>COO bedeutet mit R<sup>6</sup> gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear

oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere

30

25

20

Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

- so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt, durch Homogenisierung.
  - 16. Verwendung mindestens eines Katalysators der Formel, [PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>]<sup>+</sup> [R<sup>5</sup>]<sup>-</sup>, wobei R<sup>1</sup> R<sup>4</sup> gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R<sup>5</sup> entweder OH, F, oder R<sup>6</sup>COO bedeutet mit R<sup>6</sup> gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, in Polyurethanzusammensetzungen.

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet,

- dass Verbindungen, ausgewählt aus Tetrabutylphosphoniumacetat, Tetrabutylphosphoniumbenzotriacolat, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Ethyltriphenylphosphoniumacetat, Tetraphenylphosphoniumphenolat, Trihexyltetradecylphosphoniumdecanoat und/oder Tetrabutylphosphoniumfluorid eingesetzt werden.
- 30 18. Katalysator zur Beschleunigung der Aushärtung von Polyurethanzusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend einen uretdionhaltigen Härter und ein hydroxylgruppenhaltiges

20

25

30

Polymer, der Formel [PR¹R²R³R⁴]† [R⁵]⁻, wobei R¹ – R⁴ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R¹ - R⁴ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R¹ - R⁴ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ entweder OH, F, oder R⁶COO bedeutet mit R⁶ gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

- 19. Katalysator nach Anspruch 18, ausgewählt aus Tetrabutylphosphoniumacetat,
  Tetrabutylphosphoniumbenzotriacolat, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Ethyltriphenylphosphoniumacetat, Tetraphenylphosphoniumphenolat, Trihexyltetradecylphosphoniumdecanoat und/oder Tetrabutylphosphoniumfluorid.
  - 20. Katalysator nach Anspruch 19, bestehend aus Tetrabutylphosphoniumhydroxid.
  - 21. Verwendung von Polyurethanzusammensetzungen im Wesentlichen enthaltend
    - A) mindestens einen uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 18 Gew.-%,
    - B) gegebenenfalls ein hydroxylgruppenhaltiges und/oder amingruppenhaltiges Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem äquivalenten Amingehalt,
  - C) mindestens einen Katalysator der Formel [PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>]<sup>+</sup> [R<sup>5</sup>]<sup>-</sup>, wobei R<sup>1</sup> R<sup>4</sup> gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten

15

25

30

R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> zusätzlich noch eine oder Ester-, Keto-, Alkohol-, Amino-. Thio-, Urethan-, mehrere Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R5 entweder OH, F, oder R6COO bedeutet mit R6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt, zur Herstellung von flüssigen und pulverförmigen Lackund Klebstoffzusammensetzungen.

22. Verwendung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass Ausgangsverbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 14 enthalten sind.

- 23. Verwendung nach Anspruch 21 oder 22 zur Herstellung von flüssigen und pulverförmigen Lack- und Klebstoffzusammensetzungen für Metall, Kunststoff, Holz, Glas, Leder oder sonstige hitzeresistente Untergründe.
- 24. Metallbeschichtungszusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend eine Polyurethanzusammensetzung aus
  - A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 18 Gew.-%,

15

20

25

30

- B) gegebenenfalls einem hydroxylgruppenhaltigen oder amingruppenhaltigen Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem äquivalenten Amingehalt,
- C) mindestens einem Katalysator der Formel [PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>]<sup>+</sup> [R<sup>5</sup>]<sup>-</sup>, wobei R<sup>1</sup> R<sup>4</sup> gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> zusätzlich noch eine oder Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Alkohol-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R5 entweder OH, F, oder R6COO bedeutet mit R6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Thio-, Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

- 25. Holzbeschichtungszusammensetzung, im Wesentlichen enthaltend eine Polyurethanlackzusammensetzung aus
  - A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 18 Gew.-%,
  - B) gegebenenfalls einem hydroxylgruppenhaltigen oder amingruppenhaltigen Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem äquivalenten Amingehalt,
  - C) mindestens einem Katalysator der Formel [PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>]<sup>+</sup> [R<sup>5</sup>]<sup>+</sup>, wobei R<sup>1</sup> R<sup>4</sup>

20

25

30

gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> zusätzlich noch eine oder Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Alkohol-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R5 entweder OH, F, oder R6COO bedeutet mit R6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

26. Lederbeschichtungszusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend eine Polyurethanrlackzusammensetzung aus

- A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 18 Gew.-%,
- B) gegebenenfalls einem hydroxylgruppenhaltigen oder amingruppenhaltigen Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem äquivalenten Amingehalt,
- C) mindestens einem Katalysator der Formel [PR¹R²R³R³]⁺ [R⁵]⁻, wobei R¹ R⁴ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R¹-R⁴ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 18

15

25

30

Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> zusätzlich noch eine oder Ester-, mehrere Amino-, Keto-, Thio-, Urethan-, Alkohol-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R<sup>5</sup> entweder OH, F, oder R<sup>6</sup>COO bedeutet mit R<sup>6</sup> gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Thio-, Amino-, Ester-, Keto-, Säure-, Urethan-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

- 27. Kunststoffbeschichtungszusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend eine Polyurethanzusammensetzung aus
  - A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 18 Gew.-%,
  - B) gegebenenfalls einem hydroxylgruppenhaltigen oder amingruppenhaltigen Polymer mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 500 mg KOH / Gramm respektive einem äquivalenten Amingehalt,
  - C) mindestens einem Katalysator der Formel [PR¹R²R³R⁴J⁺ [R⁵J⁻, wobei R¹ R⁴ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R¹-R⁴ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R¹-R⁴ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ entweder OH, F, oder R⁶COO bedeutet mit R⁶

15

gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

- 28. Metallbeschichtung nach Anspruch 24 für Automobilkarossen, Motor- und Fahrräder, Gebäudeteile und Haushaltsgeräte.
- 29. Beschichtungszusammensetzungen nach einem der Ansprüche 24 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Komponenten D) bis G) enthalten ist.
- 30. Beschichtungszusammensetzungen nach einem der Ansprüche 24 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass diese Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 14 enthalten.

#### Zusammenfassung:

Bei niedriger Temperatur härtbare, uretdiongruppenhaltige Polyurethanzusammensetzungen.